

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004年2月19日 (19.02.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/014992 A1

(51) 国際特許分類7: C08J 9/22, B65D 85/72

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/002614

(22) 国際出願日: 2003年3月6日 (06.03.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2002-233689 2002年8月9日 (09.08.2002) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 鐘淵化学工業株式会社 (KANEKA CORPORATION) [JP/JP]; 〒530-8288 大阪府大阪市北区中之島三丁目2番4号 Osaka (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 今井 貴正 (IMAI, Takamasa) [JP/JP]; 〒673-0044 兵庫県 明石

市 藤江 3 2 6 - 1 - 3 0 7 Hyogo (JP). 鈴木 広行 (SUZUKI, Hiroyuki) [JP/JP]; 〒676-0011 兵庫県 高砂市 荒井町小松原 3 - 7 - 7 Hyogo (JP). 目野 博史 (MENO, Hiroshi) [JP/JP]; 〒676-0026 兵庫県 高砂市 高砂町沖浜町 2 - 6 3 Hyogo (JP). 逸見 龍哉 (HENMI, Tatsuya) [JP/JP]; 〒670-0955 兵庫県 姫路市 安田 4 - 1 5 2 - 9 0 2 Hyogo (JP). 大原 英一 (OOHARA, Hidekazu) [JP/JP]; 〒655-0046 兵庫県 神戸市垂水区 舞子台 2 - 9 - 3 0 - 1 1 0 8 Hyogo (JP).

(74) 代理人: 朝日奈 宗太, 外 (ASAHINA, Sohta et al.); 〒540-0012 大阪府大阪市中央区谷町二丁目2番2号 NSビル Osaka (JP).

(81) 指定国 (国内): BR, CN, ID, JP, KR, PH, US, VN.

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: FORMABLE STYRENIC RESIN PARTICLE, AND PRE-FORMED PARTICLE AND FOAMED MOLDINGS USING THE SAME

(54) 発明の名称: 発泡性スチレン系樹脂粒子、およびこれを用いた予備発泡粒子、発泡成形体

(57) Abstract: A foamable styrenic resin particle which contains 3 to 5.5 wt % of an easily volatile foaming agent containing 15 to 60 wt % of isopentane and has a styrenic monomer content of 1000 ppm or less, characterized in that it is coated with 0.2 to 0.5 parts by weight relative to 100 parts by weight of the resin particle of zinc stearate having a content of a sodium salt of a fatty acid of 0.1 wt % or less; and a foamable styrenic resin particle which contains an easily volatile foaming agent and has a styrenic monomer content of 1000 ppm or power, characterized in that it is coated with 0.01 to 0.5 wt % of at least one of a fatty acid amide and a fatty acid bisamide and 0.2 to 0.5 wt % of a metal salt of a fatty acid, both the percentages being relative to 100 parts by weight of the resin particle. The foamable styrenic resin particle can be advantageously used for producing foamed moldings such as a food container by pre-foaming and then molding.

[続葉有]

WO 2004/014992 A1



(57) 要約:

予備発泡ついで成形して食品容器などの発泡成形体を得るのに使用される発泡性スチレン系樹脂粒子に関し、イソペンタンを15～60重量%含有する易揮発性発泡剤を3～5.5重量%含有し、スチレン系モノマーの含有量が1000ppm以下である発泡性スチレン系樹脂粒子が、該樹脂粒子100重量部に対して、脂肪酸ナトリウムの含有量が0.1重量%以下であるステアリン酸亜鉛0.2～0.5重量部で被覆されていることを特徴とする発泡性スチレン系樹脂粒子を提供する。さらに、易揮発性発泡剤を含有し、スチレン系モノマーの含有量が1000ppm以下である発泡性スチレン系樹脂粒子が、該樹脂粒子100重量部に対して、脂肪酸アミドおよび脂肪酸ビスアミドの少なくとも1種0.01～0.5重量部と、脂肪酸金属塩0.2～0.5重量部とで被覆されていることを特徴とする発泡性スチレン系樹脂粒子を提供する。

明 細 書

発泡性スチレン系樹脂粒子、およびこれを用いた 予備発泡粒子、発泡成形体

技術分野

本発明は、発泡性スチレン系樹脂粒子に関するものである。さらに詳しくは、予備発泡し、ついで成形して発泡成形体とした場合に、該発泡成形体内に収容した内容物が外部へ浸透するのを顕著に抑制することが可能な発泡性スチレン系樹脂粒子であって、さらに食品容器などの発泡成形体を連続的に成形しても金型汚染が極めて発生しにくい発泡性スチレン系樹脂粒子に関するものである。

背景技術

一般に、発泡性スチレン系樹脂粒子から造られた発泡成形体は、経済性、軽量性、断熱性、強度、衛生性に優れ、食品容器、緩衝材、断熱材などに利用されている。食品容器としては、例えば、即席麺、フライドチキン、カレー、コーヒーなどの容器として好適である。

発泡性スチレン系樹脂粒子は、水蒸気や熱風などにより加熱すると、粒子内に多数の気泡が生成し、予備発泡粒子となる。この予備発泡粒子を所望の形状を有する金型内に充填し蒸気により加熱すると、上記予備発泡粒子が互いに融着し発泡成形体を得ることができる。

このようにして得られた発泡成形体では、粒子同士が融着して金型通りの形状を形作っているが、粒子同士が完全に一体化しているわけではないため、粒子融着面に微細な毛細管が存在している。そのため、例えば該発泡成形体を容器として使用する場合、収容される内容物の種類によっては、

内容物の成分が容器壁に浸透し、さらには容器壁を通して外部にまで浸透してくる惧れがある。特に、収容される内容物として油脂分の多い、例えば、カレールウなどのように油脂分が30重量%以上の内容物に用いる場合、内容物の成分が容器壁に浸透し、さらには容器壁を通して外部にまで浸透してくる惧れが大きい。さらに高温下など過酷な条件下で保存、輸送する場合に浸透の惧れが顕著になる。

このような浸透を防止する方法として、アメリカ合衆国特許第4840759号明細書（特許文献1）では発泡剤にイソペンタンを用いる方法が提案されている。しかし、この方法が目的とするコーヒーを内容物とする場合は、コーヒーを注ぎ、これを飲む程度の時間においてはコーヒーの浸透を実質的に防止することが可能であるが、界面活性剤を含む水溶液のような浸透力の強い内容物の浸透を防止することは困難であった。なお、界面活性剤溶液の浸透を防止することが可能であれば、油脂分を含む広範囲な内容物について、浸透を実質的に防止できることが知られており、そのため界面活性剤溶液を使用する浸透試験が浸透防止を評価する一つのテスト法として用いられている。さらに、浸透防止手段として発泡剤にイソペンタンを用いることだけでは、カレールウなどのように油脂分の多い内容物に用いる場合、内容物の浸透を実質的に防止することは不可能であった。

また、特開昭60-26042号公報（特許文献2）では、油脂またはレギュラーコーヒーの浸透防止策として、粒子径が $10\mu\text{m}$ 以下に90%以上あるステアリン酸亜鉛と非イオン性セルロースエーテルとで発泡性熱可塑性樹脂粒子表面を被覆する方法が提案されている。しかし、特許文献2の実施例に示されているような発泡剤としてノルマルペンタンを含有する発泡性ポリスチレン樹脂粒子をステアリン酸亜鉛のみで被覆する方法では、界面活性剤溶液の浸透を実用的に抑制すること、特に油脂分を多量に含むカレールウなどの浸透を実用的に抑制することは不可能であった。非

イオン性セルロースエーテルを併用することによりカレールウなどの浸透抑制性能はある程度向上するものの、成形時の融着性に影響を及ぼす恐れがあり、実用上実施できるレベルとは言い難かった。

さらに、特開平 1 1 - 3 2 2 9 9 5 号公報（特許文献 3）などでは、界面活性剤溶液を含む浸透力の強い内容物の浸透を防止する方法として、フッ素系高分子で発泡性スチレン系樹脂粒子表面を被覆する方法が提案されている。この方法を用いれば、界面活性剤溶液の浸透を抑制することが可能であるが、フッ素系高分子が非常に高価であるためコスト的に不利になると共に、成形時に予備発泡粒子の融着を阻害する傾向を有するため、成形条件を慎重に管理しなければ得られた成形体の機械的強度が低くなる場合が生じるという問題があった。さらに、フッ素系化合物の一部については人体蓄積性の恐れがあるとの報告があり、フードコンタクト用途に使用するには、フッ素系化合物を用いないより安全な解決法が切望されていた。

また、特開昭 5 5 - 1 2 7 4 4 1 号公報（特許文献 4）、特開昭 6 1 - 1 5 7 5 3 8 号公報（特許文献 5）、特開昭 5 6 - 1 0 6 9 3 0 号公報（特許文献 6）などでは、脂肪酸アמידおよび／または脂肪酸ビスアמידを予備発泡時のブロッキング防止剤として発泡性スチレン系樹脂粒子の表面に被覆する方法が提案されているが、容器に収容された内容物の外部への浸透を防止することは記載されていない。さらに、特許文献 4 においては、高級脂肪酸ビスアמיד、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸亜鉛以外的高级脂肪酸金属塩に加えて第 4 成分として高級脂肪酸が必須成分となっており、特許文献 5、6 においては高級脂肪酸アמיד以外の本発明では使用しない第 2 成分が必須成分となっている点においても本発明と異なる。

さらに、特開平 5 - 2 0 9 0 8 1 号公報（特許文献 7）では、予備発泡粒子の凝集化を防ぎ、粒子のふるい分け時における粒子表面の損傷を防止

する成分として、従来慣用されていたステアリン酸亜鉛に代えて脂肪酸ビスアミドを発泡性スチレン系樹脂粒子の表面に被覆する方法が提案されているが、容器に収容された内容物の外部への浸透を防止することは記載されておらず、また実際、脂肪酸ビスアミドのみでは容器に収容された内容物の外部への浸透を防止することは困難であった。

一方、発泡性スチレン系樹脂粒子を使用して即席麺用カップなどの食品容器を連続的に成形すると、金型表面が黒く汚染され、伝熱不良による融着不足や離型不良を引き起こすことがあった。しかし、このような金型汚染を防止する有効な手段はこれまで見出されていなかった。

特許文献1：米国特許第4840759号明細書

特許文献2：特開昭60-26042号公報

特許文献3：特開平11-322995号公報

特許文献4：特開昭55-127441号公報

特許文献5：特開昭61-157538号公報

特許文献6：特開昭56-106930号公報

特許文献7：特開平5-209081号公報

発明の開示

前記従来技術の問題点に鑑みて、本発明は、予備発泡し、ついで成形して発泡成形体とした場合に、該発泡成形体内に収容した内容物が外部へ浸透するのを顕著に抑制することが可能な発泡性スチレン系樹脂粒子であって、さらに食品容器などの発泡成形体を連続的に成形しても金型汚染が極めて発生しにくい発泡性スチレン系樹脂粒子を提供する。

すなわち本発明は、つぎの発泡性スチレン系樹脂粒子、予備発泡粒子、発泡成形体を提供する。

(1) イソペンタンを15～60重量%含有する易揮発性発泡剤を3～5

． 5 重量％含有し、スチレン系モノマーの含有量が1 0 0 0 p p m以下である発泡性ポリスチレン系樹脂粒子が、該樹脂粒子1 0 0 重量部に対して、脂肪酸ナトリウムの含有量が0． 1 重量％以下であるステアリン酸亜鉛0． 2 ～ 0． 5 重量部で被覆されていることを特徴とする発泡性スチレン系樹脂粒子。

(2) 易揮発性発泡剤がイソペンタンを3 0 ～ 6 0 重量％含有する前記(1) 項に記載の発泡性スチレン系樹脂粒子。

(3) 易揮発性発泡剤が、イソペンタン1 5 ～ 6 0 重量％、ノルマルペンタン8 5 ～ 4 0 重量％、ブタンおよび／またはプロパン0 ～ 2 0 重量％からなる前記(1) 項に記載の発泡性スチレン系樹脂粒子。

(4) ステアリン酸亜鉛が、直接法により製造されたものである前記(1) ～ (3) 項のいずれか1 項に記載の発泡性スチレン系樹脂粒子。

(5) 前記(1) ～ (4) 項のいずれか1 項に記載の発泡性スチレン系樹脂粒子を予備発泡して得られる予備発泡粒子。

(6) 前記(5) 項に記載の予備発泡粒子を発泡成形して得られる発泡成形体。

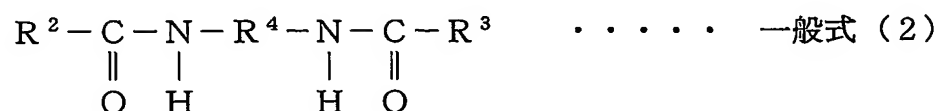
(7) 発泡成形体が食品容器である前記(6) 項に記載の発泡成形体。

(8) 発泡成形体が食品衛生法で規定する温湯容器規格に適合している食品容器である前記(7) 項に記載の発泡成形体。

(9) 易揮発性発泡剤を含有し、スチレン系モノマーの含有量が1 0 0 0 p p m以下である発泡性ポリスチレン系樹脂粒子が、該樹脂粒子1 0 0 重量部に対して、下記一般式(1) で示される脂肪酸アミドおよび下記一般式(2) で示される脂肪酸ビスアミドの少なくとも1 種0． 0 1 ～ 0． 5 重量部と、脂肪酸金属塩0． 2 ～ 0． 5 重量部とで被覆されていることを特徴とする発泡性スチレン系樹脂粒子。



(式中、 R^1 は飽和もしくは不飽和の脂肪族炭化水素基である)



(式中、 R^2 、 R^3 は飽和もしくは不飽和の脂肪族炭化水素基、 R^4 は2価の脂肪族炭化水素基もしくは芳香族炭化水素基、ただし R^2 、 R^3 は同じでも異なってもよい)

(10) 一般式(1)および(2)における脂肪族炭化水素基 R^1 、 R^2 、 R^3 の炭素数が7～23である前記(9)項に記載の発泡性スチレン系樹脂粒子。

(11) 一般式(1)および(2)における脂肪族炭化水素基 R^1 、 R^2 、 R^3 の炭素数が17である前記(10)項に記載の発泡性スチレン系樹脂粒子。

(12) 一般式(2)における炭化水素基 R^4 の炭素数が1～8である前記(9)～(11)項のいずれか1項に記載の発泡性スチレン系樹脂粒子。

(13) 一般式(1)で示される脂肪酸アミドおよび下記一般式(2)で示される脂肪酸ビスアミドの少なくとも1種が、ステアリン酸アミドおよび／またはエチレンビスステアリン酸アミドである前記(9)～(12)項のいずれか1項に記載の発泡性スチレン系樹脂粒子。

(14) 一般式(1)で示される脂肪酸アミドおよび下記一般式(2)で示される脂肪酸ビスアミドの少なくとも1種が、エチレンビスステアリン酸アミドである前記(9)～(13)項のいずれか1項に記載の発泡性スチレン系樹脂粒子。

(15) 脂肪酸金属塩が直接法により製造されたものである前記(9)～

(14) 項のいずれか1項に記載の発泡性スチレン系樹脂粒子。

(16) 脂肪酸金属塩がステアリン酸亜鉛である前記(9)～(15)項のいずれか1項に記載の発泡性スチレン系樹脂粒子。

(17) 易揮発性発泡剤の含有量が3～6重量%である前記(9)～(16)項のいずれか1項に記載の発泡性スチレン系樹脂粒子。

(18) 易揮発性発泡剤がイソペンタンを15～60重量%含有する前記(9)～(17)項のいずれか1項に記載の発泡性スチレン系樹脂粒子。

(19) 易揮発性発泡剤が、イソペンタン15～60重量%、ノルマルペンタン85～40重量%、ブタンおよび/またはプロパン0～20重量%からなる前記(9)～(18)項のいずれか1項に記載の発泡性スチレン系樹脂粒子。

(20) 粒子径が0.2～0.6mmである前記(9)～(19)項のいずれか1項に記載の発泡性スチレン系樹脂粒子。

(21) 前記(9)～(20)項のいずれか1項に記載の発泡性スチレン系樹脂粒子を予備発泡して得られる予備発泡粒子。

(22) 前記(21)項に記載の予備発泡粒子を発泡成形して得られる発泡成形体。

(23) 発泡成形体が食品容器である前記(22)項に記載の発泡成形体。

(24) 発泡成形体が食品衛生法に規定する温湯容器規格に適合している食品容器である前記(23)項に記載の発泡成形体。

以下、本発明をより詳細に説明する。

本発明の一つの態様によれば、イソペンタンを15～60重量%含有する易揮発性発泡剤を3～5.5重量%含有し、スチレン系モノマーの含有量が1000ppm以下である発泡性ポリスチレン系樹脂粒子が、該樹脂粒子100重量部に対して、脂肪酸ナトリウムの含有量が0.1重量%以

下であるステアリン酸亜鉛0.2～0.5重量部で被覆されていることを特徴とする発泡性スチレン系樹脂粒子が提供される（以下、この発明を第1発明という）。

本発明者らは、前記従来技術の実状に鑑み鋭意研究を重ねた結果、スチレン系モノマーの含有量が1000ppm以下の食品容器などの用途に使用するスチレン系樹脂粒子に、イソペンタンを15～60重量%含有する易揮発性発泡剤を含有させて発泡性スチレン系樹脂粒子を製造し、さらにその粒子表面を樹脂粒子100重量部に対してステアリン酸亜鉛0.2～0.5重量部で被覆した発泡性スチレン系樹脂粒子とし、これを予備発泡、成形させることにより、得られた発泡成形体は界面活性剤溶液の浸透を実質的に防止する性能に優れていること、すなわち、油脂分を含む広範囲の内容物の外部への浸透を防止できるため該油脂分を含む内容物の容器および温湯容器を始めとした食品容器として非常に優れた性能を発揮することを見出した。

さらに、前記浸透防止を目的として発泡性スチレン系樹脂粒子を被覆するステアリン酸亜鉛の量は、通常集塊化防止を目的として被覆する量より多量であるところ、本発明者らは、このような多量のステアリン酸亜鉛で被覆した発泡性スチレン系樹脂粒子を発泡成形すると、金型汚染の程度が大きくなる傾向があるという知見を得、この金型汚染の問題を解決すべく鋭意検討した結果、被覆に使用するステアリン酸亜鉛として、不純物である脂肪酸ナトリウムの含有量が0.1重量%以下であるステアリン酸亜鉛を用いることにより、食品容器などの発泡成形体を連続的に成形しても、驚くべきことに金型表面が黒く汚染されないことを見出した。

第1発明におけるスチレン系樹脂粒子は、一般に知られているスチレン系樹脂の粒状物で、スチレンを主成分とするものであり、スチレンの単体重合体でも、 α -メチルスチレン、パラメチルスチレン、*t*-ブチルスチ

レン、クロルスチレンなどのスチレン系誘導体、メチルアクリレート、ブチルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、セチルメタクリレートなどのアクリル酸およびメタクリル酸のエステル、あるいはアクリロニトリル、ジメチルフマレート、エチルフマレートなどの各種単量体とスチレンとの共重合体でもよい。また、ジビニルベンゼン、アルキレングリコールジメタクリレートなどの2官能性単量体を併用してもよい。本発明においては、スチレンとスチレン系誘導体を併せてスチレン系モノマーという。スチレン系樹脂としては重量平均分子量が一般に発泡ポリスチレンとして使用可能な15万～40万、好ましくは25万～35万であるものを使用することができる。

第1発明におけるスチレン系樹脂粒子は、通常のスチレン重合法、もしくは水性懸濁液中に分散したスチレン系樹脂種粒子にスチレンなどのスチレン系単量体を添加して該種粒子に含浸させながら重合せしめるいわゆる懸濁シード重合法によって製造されたものを使用することができる。懸濁シード重合法に用いる樹脂種粒子は、(1)通常のスチレン重合法、(2)重合性単量体を規則的な振動下にノズルを通すことにより液滴群として水性媒体中に分散させ、合着および付加的な分散を生じせしめることなく重合させる方法、などによって得ることができる。後述する易揮発性発泡剤をスチレン系樹脂粒子の重合工程中に添加するか、重合工程終了後に添加することにより発泡性スチレン系樹脂粒子が得られる。

第1発明における発泡性スチレン系樹脂粒子（ここでは、後述するステアリン酸亜鉛での被覆処理前の発泡性スチレン系樹脂粒子をいう）に含まれるスチレン系モノマーの量は1000ppm（重量基準）以下に抑える必要がある。発泡性スチレン系樹脂粒子を予備発泡および成形して例えば即席麺などの容器として用いる場合は、食品衛生法に規定する温湯容器規格により容器内に残存するスチレン系モノマーの量が1000ppm以下

に規定されているからである。発泡性スチレン系樹脂粒子中のスチレン系モノマー量は、好ましくは500ppm以下、さらに好ましくは200ppm以下である。500ppm以下であると、臭気が少なくなるので好ましい。発泡性スチレン系樹脂粒子中に含まれる残存スチレン系モノマー量を1000ppm以下に下げる方法としては、1, 1-ビス(4-tert-ブチルパーオキシ)-3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサンなどのいわゆる高温分解型重合開始剤を重合性単量体100重量部に対して0.05重量部以上使用して、110℃以上の高温下で後重合を行う方法などが用いられる。なお、食品衛生法に規定する温湯容器規格では、スチレン系モノマーの残存量が1000ppm以下に規定されている他に、エチルベンゼンの残存量が1000ppm以下に、スチレン、トルエン、エチルベンゼン、イソプロピルベンゼン、ノルマルプロピルベンゼンの合計残存量が2000ppm以下に規定されている。

また、第1発明における発泡性スチレン系樹脂粒子（ここでは、後記ステアリン酸亜鉛で被覆する前の発泡性スチレン系樹脂粒子をいう）の粒子径は、食品容器などに用いる場合は0.2～0.6mmの間にあることが好ましい。粒子径が0.2mm未満では易揮発性発泡剤の逸散速度が速過ぎてビーズライフが短くなり、一方0.6mmより大きいと一般的な食品容器の肉厚が2mm前後と薄いことから金型への充填性が悪くなる。粒子径が0.2～0.6mmの範囲の粒子を得る方法としては、通常の懸濁重合法で得られた粒子を分級してもよいし、前述の懸濁シード重合法を用いてもよい。懸濁シード重合法を用いる方がより高い収率が得られるため好ましい。

第1発明において、発泡性スチレン系樹脂粒子（ここでは、被覆処理前の発泡性スチレン系樹脂粒子をいう）に含有される易揮発性発泡剤は、イソペンタンを15～60重量%を含むものであり、好ましくは30～60

重量%、さらに好ましくは35～55重量%、最も好ましくは35～50重量%である。イソペンタン以外の易揮発性発泡剤の含有量は85～40重量%であり、好ましくは70～40重量%、さらに好ましくは65～45重量%、最も好ましくは65～50重量%である。イソペンタンの含有量が前記範囲を下回ると、界面活性剤溶液など浸透力の強い内容物の浸透を十分に防止できない傾向があり、一方前記範囲を超えると、発泡成形体の粒子間隙が多くなり表面美麗性を損なう傾向がある。

イソペンタン以外に使用可能な易揮発性発泡剤としては、プロパン、ノルマルブタン、イソブタン、ノルマルペンタン、ネオペンタン、ノルマルヘキサンなどの脂肪族炭化水素、シクロブタン、シクロペンタン、シクロヘキサンなどの脂環式炭化水素などが挙げられる。

第1発明においては、易揮発性発泡剤としてイソペンタンとノルマルペンタンを併用するのが好ましく、必要に応じてさらにノルマルブタン、イソブタン、プロパンを併用してもよい。これら易揮発性発泡剤の組成は、易揮発性発泡剤全量に対して、好ましくは、イソペンタン15～60重量%、ノルマルペンタン85～40重量%、ノルマルブタンおよび／またはイソブタン（以下、単にブタンと略記する場合がある）、および／または、プロパン0～20重量%であり、さらに好ましくは、イソペンタン30～60重量%、ノルマルペンタン70～40重量%、ブタンおよび／またはプロパン0～20重量%、特に好ましくは、イソペンタン35～55重量%、ノルマルペンタン65～45重量%、ブタンおよび／またはプロパン0～20重量%、最も好ましくは、イソペンタン35～50重量%、ノルマルペンタン65～50重量%、ブタンおよび／またはプロパン0～20重量%である。ノルマルペンタンの含有量が前記範囲を下回ると、発泡成形体の粒子間隙が多くなり表面美麗性を損なう傾向があり、一方前記範囲を超えると、界面活性剤溶液など浸透力の強い内容物の浸透を十分に防止

できない傾向がある。ブタンおよび／またはプロパンを併用すると、予備発泡して得られる予備発泡粒子のセル径が微細化する傾向があり、それにより発泡成形体の強度が向上されるため、必要により併用される。この点から、発泡成形体の強度を特に重視する場合は、易揮発性発泡剤全量に対して、イソペンタン15～60重量%、ノルマルペンタン83～38重量%、ブタンおよび／またはプロパン2～15重量%である易揮発性発泡剤組成が好ましい。

第1発明の発泡性スチレン系樹脂粒子（ここでは、被覆処理前の発泡性スチレン系樹脂粒子をいう）中における易揮発性発泡剤の含有量は、3～5.5重量%である。好ましくは3.3～5.0重量%、特に好ましくは3.5～4.5重量%である。易揮発性発泡剤の含有量が前記範囲より少ないと、成形時の融着率が低下し、発泡成形体の強度が低下する傾向があり、一方前記範囲を超えると、発泡成形体の粒子間隙が多くなり表面美麗性を損なう傾向がある。これらの発泡剤はスチレン系樹脂粒子の重合工程中に添加してもよいし、重合工程終了後に添加してもよい。

第1発明においては、発泡性スチレン系樹脂粒子の予備発泡時間を短縮するために、可塑剤として流動パラフィンを用いてもよい。特に食品容器として用いる場合、流動パラフィンは食品添加物として登録されているため、安心して使用できる。発泡性スチレン系樹脂粒子中における流動パラフィンの含有量は、発泡性スチレン系樹脂粒子（ここでは、被覆処理前の発泡性スチレン系樹脂粒子をいう）100重量部に対して0.05～1重量部であるのが好ましく、0.05重量部未満では予備発泡時間の短縮がほとんどみられず、1重量部を超えると成形して得られる発泡成形体の表面にべとつきが生じるため好ましくない。

従来技術においては、ステアリン酸亜鉛を予備発泡時の集塊化防止剤として使用するの公知であるが、その使用量は発泡性スチレン系樹脂粒子

100重量部に対してせいぜい0.2重量部未満であった。しかしながら第1発明においては、予備発泡時の集塊化防止、金型からの離型促進に加えて、食品容器などにおける内容物の浸透防止を目的として、発泡性スチレン系樹脂粒子（ここでは、被覆処理前の発泡性スチレン系樹脂粒子をいう）100重量部に対してステアリン酸亜鉛を0.2～0.5重量部の範囲で用いることを要件とする。ステアリン酸亜鉛の使用量が0.2重量部を下回ると界面活性剤溶液の浸透を充分抑制できなくなる傾向があり、0.5重量部を超えると成形時の融着が不十分となり発泡成形体の強度が低下する傾向がある。この観点から、ステアリン酸亜鉛の使用量は、発泡性スチレン系樹脂粒子100重量部に対して、好ましくは0.25～0.45重量部、より好ましくは0.3～0.4重量部である。

通常、市販されているステアリン酸亜鉛を構成する脂肪酸は、主成分となるステアリン酸と、パルミチン酸、ミリスチン酸、ラウリン酸、アラキニン酸、ベヘン酸などとの混合物であり、第1発明におけるステアリン酸亜鉛もこのような市販品を使用することができる。

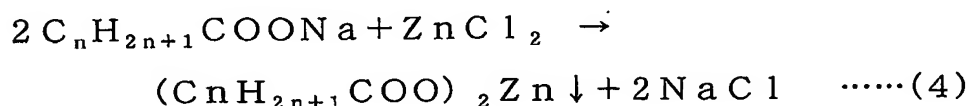
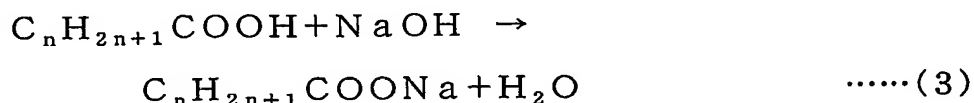
しかしながら本発明で使用するステアリン酸亜鉛中に含まれる脂肪酸ナトリウムの含有量は、0.1重量%以下、好ましくは0.08重量%以下、さらに好ましくは0.05重量%以下である。脂肪酸ナトリウムの含有量が前記範囲を超えると、食品容器などの発泡成形体を連続的に生産する場合に成形金型表面が黒く汚染され、伝熱不良による融着不足や離型不良を引き起こす傾向がある。

従来技術よりも多量のステアリン酸亜鉛を使用する本発明においては、このステアリン酸亜鉛中に含まれる脂肪酸ナトリウムの影響を大きく受けることから、この脂肪酸ナトリウムの含有量の制御をすることは非常に好ましい結果を得る。

ここに、ステアリン酸亜鉛を始めとする金属せっけんの代表的な製法と

して複分解法と直接法が挙げられるが、これらのうち複分解法では反応式（３）、（４）に示すように、金型汚染の原因となる脂肪酸ナトリウムが中間生成物として生成され、一部の未反応脂肪酸ナトリウムが最終製品であるステアリン酸亜鉛中に不純物として残留する。

（複分解法における反応の一例）



これに対し、直接法では脂肪酸（ステアリン酸）と金属酸化物（ ZnO ）もしくは金属水酸化物（ Zn(OH)_2 ）を直接反応させるため、製造過程において脂肪酸ナトリウムは生成されない。よって、金型汚染を抑制するためには脂肪酸ナトリウムを含有しやすい複分解法のステアリン酸亜鉛よりも、脂肪酸ナトリウムを含まない直接法のステアリン酸亜鉛を使用するのが特に好ましい。なお、複分解法のステアリン酸亜鉛であっても、脂肪酸ナトリウムの含有量を前記の範囲以下にすれば、金型汚染を抑制可能であるが、金型汚染を防ぎ、より長期の連続生産を可能にするためには、精製を行なってより脂肪酸ナトリウム含有量を低下させ、脂肪酸ナトリウム含有量がゼロである直接法のステアリン酸亜鉛に近づけることが望ましい。

第１発明で使用するステアリン酸亜鉛に関して、その粒子径は特に限定されるものではない。通常被覆処理が容易な点からは、平均粒子径が $8 \sim 15 \mu\text{m}$ 、好ましくは $10 \sim 13 \mu\text{m}$ であるステアリン酸亜鉛が使用される。もとより、粒子径がさらに大きなものや、さらに小さいものであっても所期の効果を発揮しうる。

発泡性スチレン系樹脂粒子表面にステアリン酸亜鉛を被覆または付着させる方法としては、両者をともにヘンシェルミキサーなどの混合機内で一定時間混合する方法などが挙げられる。なお、第1発明では、発泡性スチレン系樹脂粒子表面にステアリン酸亜鉛が被覆または付着などにより、何らかの形で存在する状態を被覆と表現している。

第1発明では、成形時に融着促進効果のある他の添加剤の使用も可能であり、例えば、ステアリン酸アミドなどの高級脂肪酸アミド、硬化ひまし油、硬化大豆油などの高級脂肪酸グリセライドなどが挙げられる。

さらに、帯電防止剤として一般に使用されるグリセリン、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、脂肪酸モノグリセライドなどの1種または2種以上の併用も可能である。その内、ポリエチレングリコールを使用するのが好ましい。

第1本発明における発泡性スチレン系樹脂粒子の予備発泡方法は、従来公知の方法を用いることができる。例えば、回転攪拌式予備発泡装置で、水蒸気を用いて80～110℃程度で加熱することにより、嵩密度が90～120 g/L程度の予備発泡粒を得ることができる。また、得られた予備発泡粒子を所望の形状の金型内に充填し、水蒸気などを用いて130～145℃程度で加熱することにより発泡成形体とすることができる。

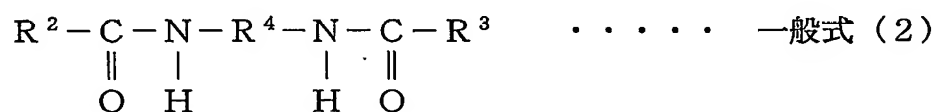
第1発明の発泡性スチレン系樹脂粒子から成形された発泡成形体は、即席麺、カレールウ、カレールウが添加されている即席麺、シチュー、マヨネーズ、マーガリン、ドーナツ、ハンバーガー、フライドチキン、コーヒーなどの食品容器として好適に使用される。

本発明の他の態様によれば、易揮発性発泡剤を含有し、スチレン系モノマーの含有量が1000 ppm以下である発泡性ポリスチレン系樹脂粒子が、該樹脂粒子100重量部に対して、下記一般式(1)で示される脂肪酸アミドおよび下記一般式(2)で示される脂肪酸ビスアミドの少な

くとも1種0.01～0.5重量部と、脂肪酸金属塩0.2～0.5重量部とで被覆されていることを特徴とする発泡性スチレン系樹脂粒子が提供される（以下、この発明を第2発明という）。



（式中、 R^1 は飽和もしくは不飽和の脂肪族炭化水素基である）



（式中、 R^2 、 R^3 は飽和もしくは不飽和の脂肪族炭化水素基、 R^4 は2価の脂肪族炭化水素基もしくは芳香族炭化水素基、ただし R^2 、 R^3 は同じでも異なってもよい）

本発明者らは、前記第1発明を基礎としてさらに鋭意研究を重ねた結果、ステアリン酸亜鉛を代表例とする脂肪酸金属塩と脂肪酸アמידおよび／または脂肪酸ビスアמידとの組み合わせで被覆した発泡性スチレン系樹脂粒子を、予備発泡しついで発泡成形して得られた食品容器などの発泡成形体は、界面活性剤溶液の浸透防止はもちろんのこと、油脂分の含有量が多くより浸透力の強い内容物の容器とし、高温下など過酷な条件下に保存、輸送した場合であっても、内容物の浸透を実質的に防止できるという全く予想だにし得なかった事実を見出したものである。

第2発明におけるスチレン系樹脂粒子としては、第1発明におけるスチレン系樹脂粒子と同様なものが使用できる。重量平均分子量（好ましくは15万～40万、より好ましくは25万～35万）、重合方法（懸濁重合法、懸濁シード重合法）などについても、第1発明と同様な規定が適用できる。発泡性スチレン系樹脂粒子についての、残存スチレン系モノマー量（1000ppm以下、好ましくは500ppm以下、さらに好ましくは

200 ppm以下)、粒子径(好ましくは0.2~0.6 mm)などについても、第1発明と同様な規定が適用できる。

第2発明において使用される易揮発性発泡剤としては、プロパン、ノルマルブタン、イソブタン、ノルマルペンタン、イソペンタン、ネオペンタン、ノルマルヘキサンなどの脂肪族炭化水素、シクロブタン、シクロペンタン、シクロヘキサンなどの脂環式炭化水素などが挙げられる。これらは単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

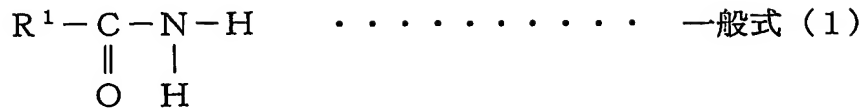
第2発明における発泡性スチレン系樹脂粒子(ここでは、後述する脂肪酸アミドおよび/または脂肪酸ビスアミドならびに脂肪酸金属塩での被覆処理前の発泡性スチレン系樹脂粒子をいう)中における易揮発性発泡剤の含有量は、好ましくは3~6重量%、さらに好ましくは3~5.5重量%、特に好ましくは3.5~5.5重量%、最も好ましくは4.0~5.0重量%である。易揮発性発泡剤の含有量が前記範囲より少ないと、成形時の融着率が低下し発泡成形体の強度が低下する傾向があり、一方前記範囲を超えると、発泡成形体の粒子間隙が多くなり表面美麗性を損なう傾向がある。これらの発泡剤は発泡性スチレン系樹脂粒子の重合工程中に添加しても良いし、重合工程終了後に添加してもよい。

第2発明において、発泡性スチレン系樹脂粒子(ここでは、被覆処理前の発泡性スチレン系樹脂粒子をいう)に含有される易揮発性発泡剤は、イソペンタンを15~60重量%を含むのが好ましく、さらに好ましくは30~60重量%、特に好ましくは35~55重量%、最も好ましくは35~50重量%である。その場合、イソペンタン以外の易揮発性発泡剤の含有量は85~40重量%が好ましく、さらに好ましくは70~40重量%、特に好ましくは65~45重量%、最も好ましくは65~50重量%である。イソペンタンの含有量が前記範囲を下回ると、界面活性剤溶液など浸透力の強い内容物の浸透を十分に防止できない傾向があり、一方前記範囲

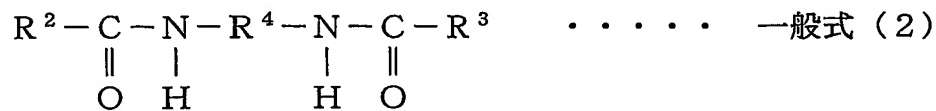
を超えると、発泡成形体の粒子間隙が多くなり表面美麗性を損なう傾向がある。

第2発明においては、易揮発性発泡剤としてイソペンタンとノルマルペンタンを併用するのが好ましく、必要に応じてさらにノルマルブタン、イソブタン、プロパンを併用してもよい。これら易揮発性発泡剤の組成は、易揮発性発泡剤全量に対して、好ましくは、イソペンタン15～60重量%、ノルマルペンタン85～40重量%、ノルマルブタンおよび/またはイソブタン（以下、単にブタンと略記する場合がある）、および/または、プロパン0～20重量%であり、さらに好ましくは、イソペンタン30～60重量%、ノルマルペンタン70～40重量%、ブタンおよび/またはプロパン0～20重量%、特に好ましくは、イソペンタン35～55重量%、ノルマルペンタン65～45重量%、ブタンおよび/またはプロパン0～20重量%、最も好ましくは、イソペンタン35～50重量%、ノルマルペンタン65～50重量%、ブタンおよび/またはプロパン0～20重量%である。ノルマルペンタンの含有量が前記範囲を下回ると、発泡成形体の粒子間隙が多くなり表面美麗性を損なう傾向があり、一方前記範囲を超えると、界面活性剤溶液など浸透力の強い内容物の浸透を十分に防止できない傾向がある。ブタンおよび/またはプロパンを併用すると、予備発泡して得られる予備発泡粒子のセル径が微細化する傾向があり、それにより発泡成形体の強度が向上されるため、必要により併用される。この点から、発泡成形体の強度を特に重視する場合は、易揮発性発泡剤全量に対して、イソペンタン15～60重量%、ノルマルペンタン83～38重量%、ブタンおよび/またはプロパン2～15重量%である易揮発性発泡剤組成が好ましい。

第2本発明においては、一般式（1）で示される脂肪酸アミドおよび/または一般式（2）で示される脂肪酸ビスアミドが用いられる。



(式中、 R^1 は飽和もしくは不飽和の脂肪族炭化水素基である)



(式中、 R^2 、 R^3 は飽和もしくは不飽和の脂肪族炭化水素基、 R^4 は2価の脂肪族炭化水素基もしくは芳香族炭化水素基、ただし R^2 、 R^3 は同じでも異なってもよい)

一般式(1)、(2)において、 R^1 、 R^2 、 R^3 で示される飽和もしくは不飽和の脂肪族炭化水素基としては、炭素数7～23のものが好ましく、炭素数15～21のものがさらに好ましく、炭素数17のものが特に好ましい。 R^1 、 R^2 、 R^3 で示される飽和もしくは不飽和の脂肪族炭化水素基は、ヒドロキシル基などの置換基を有していてもよい。 R^1 -CO-基、 R^2 -CO-基、 R^3 -CO-基を与える脂肪酸の具体例としては、例えばカプリル酸、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、ステアリン酸、12-ヒドロキシステアリン酸、アラキン酸、ベヘン酸、リグノセリン酸、オブツシル酸、カプロレイン酸、リンデル酸、ツズ酸、フィゼテリン酸、ゾーマリン酸、オレイン酸、ペトロセリン酸、ガドレイン酸、エルカ酸、セラコレイン酸、リノール酸、リノレン酸、リシノール酸などが挙げられる。

一般式(2)において、 R^4 で示される2価の脂肪族炭化水素基としては炭素数1～8のものが好ましく、2価の芳香族炭化水素基としては炭素数6～8のものが好ましい。 R^4 で示される2価の脂肪族炭化水素基の具体例としては、例えばメチレン、エチレン、トリメチレン、プロピレン、テトラメチレン、ブチレン、ペンタメチレン、ヘキサメチレン、ヘプタメ

チレン、オクタメチレンなどが挙げられる。 R^4 で示される2価の芳香族炭化水素基の具体例としては、例えばフェニレン、トリレン、キシリレンなどが挙げられる。

一般式(1)で示される脂肪酸アמידとしては、例えば、カプリル酸アמיד、カプリン酸アמיד、ラウリン酸アמיד、ミリスチン酸アמיד、パルミチン酸アמיד、ステアリン酸アמיד、アラキン酸アמיד、ベヘン酸アמיד、リグノセリン酸アמיד、12-ヒドロキシステアリン酸アמיד、オレイン酸アמיד、エルカ酸アמיד、リシノール酸アמידなどが挙げられる。

一般式(2)で示される脂肪酸ビスアמידは、ジアミンと脂肪酸とのジアמידのことであり、2つのアמיד結合を形成する2つの脂肪酸は同じものでも異なるものでもよい。すなわち、一般式(2)中の脂肪族炭化水素基 R^2 、 R^3 は同じものでも異なるものでもよい。

一般に市販されている脂肪酸ビスアמידは、使用されている脂肪酸の炭素数が一定ではなく分布を持つため、実質的に R^2 、 R^3 が同一のビスアמידと R^2 と R^3 が異なるジアמידの混合物となっている。第2発明で使用可能な脂肪酸ビスアמידとしては、例えば、エチレンビスカプリル酸アמיד、エチレンビスカプリン酸アמיד、エチレンビスラウリン酸アמיד、エチレンビスステアリン酸アמיד、エチレンビスイソステアリン酸アמיד、エチレンビスヒドロキシステアリン酸アמיד、エチレンビスベヘン酸アמיד、ヘキサメチレンビスステアリン酸アמיד、ヘキサメチレンビスヒドロキシステアリン酸アמיד、エチレンビスオレイン酸アמיד、エチレンビスエルカ酸アמיד、ヘキサメチレンビスオレイン酸アמיד、メチレンビスラウリン酸アמיד、メチレンビスステアリン酸アמיד、メチレンビスヒドロキシステアリン酸アמיד、メチレンビスオレイン酸アמיד、キシリレンビスステアリン酸アמידなど

が挙げられる。第2発明においては、これらビスアמידから選ばれる1種もしくは2種以上の混合物が使用できる。

第2発明では、脂肪酸アמידより脂肪酸ビスアמידを使用するのが好ましい。また、上記した脂肪酸アמיד、脂肪酸ビスアמידの中でも、ステアリン酸アמידおよび／またはエチレンビスステアリン酸アמידを用いるのが好ましく、その内でもエチレンビスステアリン酸アמידを単独で用いるのが最も好ましい。

第2発明における脂肪酸アמידおよび／または脂肪酸ビスアמידの使用量は、発泡性スチレン系樹脂粒子（ここでは、被覆処理前の発泡性スチレン系樹脂粒子をいう）100重量部に対して0.01～0.5重量部であり、好ましくは0.05～0.3重量部、さらに好ましくは0.1～0.25重量部である。脂肪酸アמידおよび／または脂肪酸ビスアמידの使用量が前記範囲より少ないと、油脂を始めとした食品容器内容物の浸透を抑制する効果が小さなる傾向があり、一方前記範囲を超えると粒子同士の融着が悪化し成形サイクルが長くなる傾向がある。

第2発明においては、脂肪酸アמידおよび／または脂肪酸ビスアמידに加えて脂肪酸金属塩を併用する。脂肪酸アמידおよび／または脂肪酸ビスアמידに加えて脂肪酸金属塩を併用することにより、油脂分の多い内容物の浸透を有効に防止できる。

脂肪酸金属塩としては、例えば、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸アルミニウム、ラウリン酸亜鉛、ラウリン酸カルシウムなどの長鎖脂肪酸金属塩が挙げられる。これらの内で、ステアリン酸亜鉛を用いるのが特に好ましい。通常、市販されているステアリン酸亜鉛を構成する脂肪酸は、主成分となるステアリン酸と、パルミチン酸、ミリスチン酸、ラウリン酸、アラキン酸、ペヘン酸などとの混合物であり、第2発明におけるステアリン酸亜鉛もこのよう

な市販品を使用することができる。

第1発明のところで説明したように、金型の汚染を防止する観点から、第2発明で使用する脂肪酸金属塩（好ましくはステアリン酸亜鉛）は、脂肪酸ナトリウムの含有量が0.1重量%以下のものが好ましく、0.08重量%以下のものがさらに好ましく、0.05重量%以下のものが特に好ましい。特に直接法で製造された脂肪酸金属塩（好ましくはステアリン酸亜鉛）が好ましい。

脂肪酸金属塩（好ましくはステアリン酸亜鉛）の使用量は、発泡性スチレン系樹脂粒子（ここでは、被覆処理前の発泡性スチレン系樹脂粒子をいう）100重量部に対して、0.2～0.5重量部が好ましく、0.25～0.45重量部がさらに好ましく、0.3～0.4重量部が特に好ましい。脂肪酸金属塩（好ましくはステアリン酸亜鉛）の使用量が前記範囲を下回ると、油脂などの多い食品容器内容物の浸透防止効果が小さくなる傾向があり、一方前記範囲を超えると成形時の融着が不十分と強度が低下する傾向がある。

第2発明で使用する脂肪酸金属塩、その代表例たるステアリン酸亜鉛に関しては、その粒子径は特に限定されるものではない。通常被覆処理が容易な点からは、平均粒子径が8～15 μm 、好ましくは10～13 μm であるステアリン酸亜鉛が使用される。もとより、粒子径がさらに大きなものや、さらに小さいものであっても所期の効果を発揮する。

脂肪酸アמידおよび／または脂肪酸ビスアמידと脂肪酸金属塩を一緒にまたは別々に発泡性スチレン系樹脂粒子とともにヘンシェルミキサーなどの混合機内で一定時間混合することにより、発泡性スチレン系樹脂粒子表面に脂肪酸アמידおよび／または脂肪酸ビスアמידと脂肪酸金属塩を被覆させることができる。脂肪酸アמידおよび／または脂肪酸ビスアמידと脂肪酸金属塩は、両者の混合物または両者を同時に混合機に加

えて混合することにより被覆させてもよいが、脂肪酸アמידおよび／または脂肪酸ビスアמידを被覆させた後、脂肪酸金属塩を被覆させるのが好ましい。なお、第2発明においても、発泡性スチレン系樹脂粒子表面に脂肪酸アמידおよび／または脂肪酸ビスアמידと脂肪酸金属塩が被覆または付着などにより、何らかの形で存在する状態を被覆と表現している。

第2発明では、さらに、帯電防止剤として一般に使用されるグリセリン、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、脂肪酸モノグリセライド、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステルなどの1種または2種以上の併用も可能である。その内、ポリエチレングリコールを使用するのが好ましい。

第2発明の発泡性スチレン系樹脂粒子から予備発泡粒子を製造する方法および予備発泡粒子を成形して発泡成形体を製造する方法は、第1発明の場合と同様である。

第2発明の発泡性スチレン系樹脂粒子を予備発泡、ついで成形して得られた発泡成形体は、油脂を始めとした浸透力の強い内容物の浸透を実質的に抑制することが可能であるため、即席麺、カレールウを添加した即席麺、カレールウ、カレー、シチュー、マヨネーズ、マーガリン、ドーナツ、ハンバーガー、フライドチキン、コーヒーなどの食品容器として好適に利用することが可能である。特に、油脂分を多量に含み、浸透力が著しく強い食品である、カレールウを添加した即席麺、カレールウ、カレーなどの食品容器として使用した場合に、高温下など過酷な条件下で保存、輸送しても内容物が容器壁を通して外部に浸透する惧れがない。

発明を実施するための最良の形態

以下、実施例によりさらに詳細に説明するが、本発明はこれらにより限定されるものではない。

実施例A1～A8およびA15、比較例A1～A4

攪拌機を具備した5リットル反応器に、純水1.5リットル、第三リン酸カルシウム9.7g、アルファオレフィンスルホン酸ソーダ1重量%水溶液15ml、塩化ナトリウム1.7g、粒子径が0.2～0.3mmのスチレン系樹脂種粒子427gを入れ、攪拌下に反応器中の分散液を90℃に昇温した。次いで、ベンゾイルパーオキサイド3.6g、1,1-ビス(4-tert-ブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン3.0gをスチレン単量体1280gに溶解した溶液を5時間かけて反応器中に仕込みながら重合した。単量体溶液の仕込みが終了した後、直ちに120℃に昇温して3時間後重合を行った。その後表1に示す易揮発性発泡剤を系内に仕込み、さらに3時間120℃で保持した後、冷却した。懸濁液を取り出し脱水・乾燥・分級したところ、粒子径が0.3～0.5mm、重量平均分子量が30万の発泡性スチレン系樹脂粒子が得られた。

得られた発泡性スチレン樹脂粒子1000g(100重量部)をヘンシェルミキサーに入れ、攪拌しながら0.1重量部のポリエチレングリコール(分子量400)、0.35重量部の直接法ステアリン酸亜鉛(日本油脂(株)製:ジンクステアレートGF-200、粒子径が10μm以下の粒子を60%含み、平均粒子径が10μmのもの)を順次加え、これらで被覆された発泡性スチレン系樹脂粒子を得た。

得られた発泡性スチレン系樹脂粒子を回転攪拌式予備発泡装置に投入し、約95℃の水蒸気中で嵩密度が98g/Lになるまで約6分間発泡し、予備発泡粒子を得た。得られた予備発泡粒子を室温で約20時間養生乾燥した後、内容積500ml、肉厚2mmのカップ状金型内に充填し、2.4kgf/cm²の水蒸気で5秒加熱し、冷却後金型よりカップ状発泡成形体を得た。

得られた発泡性スチレン系樹脂粒子およびカップ状発泡成形体について、

以下のような評価を行った。

(1) 発泡剤含有量

被覆前の発泡性スチレン系樹脂粒子約 2 g をアルミニウム容器に精秤し、150℃×30分加熱した後、30分常温下で冷却して再び重量を測定した。発泡剤含有量は下記の式(5)を用いて算出した。

発泡剤含有量(重量%) =

$$\frac{\{ \text{加熱前樹脂粒子重量 (g)} - \text{加熱後樹脂粒子重量 (g)} \}}{\text{加熱前樹脂粒子重量 (g)}} \times 100 \quad \dots\dots (5)$$

(2) 残存スチレンモノマー量

被覆前の発泡性スチレン系樹脂粒子を塩化メチレンに溶解し、(株)島津製作所製ガスクロマトグラフィーGC-14B(カラム充填剤: ポリエチレングリコール、カラム温度: 110℃、キャリアガス: ヘリウム)を用いて、内部標準法(内部標準: シクロペンタノール)にてスチレンモノマー量を定量し、被覆前の発泡性スチレン系樹脂粒子中に含まれる残存スチレンモノマー量(ppm)を算出した。

(3) 融着率

カップ状発泡成形体の側壁を手で割り、破断面に存在する全ての粒子の内、発泡粒子そのものが破断している粒子の割合を百分率で表した。80%以上が合格である。

(4) 表面粒子間隙

カップ状発泡成形体表面に粒子間隙がほとんどないものを◎、印刷しても色飛びがほとんどなく、実用上問題のないものを○、印刷すると色飛びが認められ使用不可能なものを×とした。

(5) 界面活性剤溶液浸透試験

北広ケミカル(株)製スコアロール700コンク(ポリエチレンのエチレンオキサイド付加物)を0.1重量%、エリオクロムブラックT(和光

純薬工業（株）製、2-ヒドロキシ-1-（1-ヒドロキシ-2-ナフチルアゾ）-6-ニトロ-4-ナフタレンスルホン酸ナトリウム塩）を0.005重量%含む界面活性剤水溶液約400gをカップ状発泡成形体に入れ、カップ外壁面に界面活性剤水溶液が浸透し、水滴が現れ始めるまでの時間を測定した。30分以上が合格である。

評価結果を表1に示す。

また、上記方法をスケールアップして製造した被覆された発泡性スチレン系樹脂粒子約300kgを上記方法で予備発泡し、約1週間連続的に金型でカップ状発泡成形体の成形を行い、金型表面の汚染度を評価した。評価基準は以下の通りである。

◎：金型表面に全く変化なし

○：金型表面が薄っすらと黒ずんでいる。

△：金型表面の約半分が真っ黒に変色している。

×：金型表面が全面的に真っ黒になっている。

金型汚染度を表1に示す。

実施例A9～A10、比較例A5～A6

ステアリン酸亜鉛の使用量を表1に示すように変えた以外は実施例A2と全く同様にしてカップ状発泡成形体を得た。評価結果を表1に示す。さらに実施例A2と同様に約1週間連続的に成形を行い、金型表面の汚染度を評価した。結果を表1に示す。

実施例A11～A12

ステアリン酸亜鉛を直接法品（日本油脂（株）製：ジंकステアレートGF-200）から表1に示す脂肪酸ナトリウム含量の複分解法品（日本油脂（株）製：ジंकステアレート、粒子径が10 μ m以下の粒子を66%含み、平均粒子径が7 μ mのもの）に替えた以外は実施例A1と同様にしてカップ状発泡成形体を得た。評価結果を表1に示す。さらに実施例A

1と同様に約1週間連続的に成形を行い、金型表面の汚染度を評価した。結果を表1に示す。

なお、ステアリン酸亜鉛中の脂肪酸ナトリウム含量は、以下の方法によって測定した。

脂肪酸ナトリウム定量方法

精秤したステアリン酸亜鉛に少量のエタノールを添加して充分なじませ、これを水中に分散し振とうした後、濾過して不溶分を除去した。こうして得られた濾液中のナトリウムイオンをICP発光分光分析により定量して脂肪酸ナトリウム含量を算出した。

実施例A13

120℃での後重合を1時間に短縮した以外は実施例A1と同様にしてカップ状発泡成形体を得た。評価結果を表1に示す。さらに実施例A1と同様に約1週間連続的に成形を行い、金型表面の汚染度を評価した。結果を表1に示す。

実施例A14

120℃での後重合を0.5時間に短縮した以外は実施例A1と同様にしてカップ状発泡成形体を得た。評価結果を表1に示す。さらに実施例A1と同様に約1週間連続的に成形を行い、金型表面の汚染度を評価した。結果を表1に示す。

表 1

	発泡性スチレン系樹脂粒子		発泡剤組成 (重量%)				ステアリン酸亜鉛			金型汚染度	カップ状成形体評価		
	残存スチレンモノマー (ppm)	発泡剤含有量 (重量%)	イソペンタン	ノルマルペンタン	ノルマルブタン	プロパン	製法	脂肪酸ナトリウム含量 (重量%)	(重量部)		融着率 %	表面粒子間隙	界面活性剤試験 (min)
A1	80	4.2	30	70	0	0	直接法	0	0.35	◎	90	◎	45
A2	80	4.2	42	58	0	0	直接法	0	0.35	◎	90	◎	55
A3	80	4.0	50	50	0	0	直接法	0	0.35	◎	90	○	>60
A4	80	3.7	60	40	0	0	直接法	0	0.35	◎	90	○	>60
A5	80	4.2	36	55	9	0	直接法	0	0.35	◎	90	◎	50
A6	80	4.2	38	57	0	5	直接法	0	0.35	◎	90	◎	50
A7	80	3.0	41	59	0	0	直接法	0	0.35	◎	85	◎	40
A8	80	5.5	41	59	0	0	直接法	0	0.35	◎	90	○	40
A9	80	4.2	42	58	0	0	直接法	0	0.5	◎	85	◎	>60
A10	80	4.2	42	58	0	0	直接法	0	0.2	◎	90	◎	35
A11	80	4.2	30	70	0	0	複分解法	0.05	0.35	○	90	◎	45
A12	80	4.2	30	70	0	0	複分解法	0.07	0.35	△	90	◎	45
A13	420	4.2	30	70	0	0	直接法	0	0.35	◎	90	◎	45
A14	980	4.2	30	70	0	0	直接法	0	0.35	◎	90	◎	45
A15	80	4.2	20	80	0	0	直接法	0	0.35	◎	90	◎	35
A1	80	3.7	70	30	0	0	直接法	0	0.35	◎	90	×	60
A2	80	2.5	40	60	0	0	直接法	0	0.35	◎	40	◎	40
A3	80	5.5	10	90	0	0	直接法	0	0.35	◎	90	○	15
A4	80	6.0	41	59	0	0	直接法	0	0.35	◎	90	×	40
A5	80	4.2	40	60	0	0	直接法	0	0.6	◎	60	○	>60
A6	80	4.2	41	59	0	0	直接法	0	0.1	◎	90	◎	5

実 施 例

比 較 例

第1発明の発泡性スチレン系樹脂粒子は、イソペンタンを15～60重量%含有する易揮発性発泡剤を3～5.5重量%含有し、スチレン系モノマーの含有量が1000ppm以下である発泡性ポリスチレン系樹脂粒子が、該樹脂粒子100重量部に対して、脂肪酸ナトリウムの含有量が0.1重量%以下であるステアリン酸亜鉛0.2～0.5重量部で被覆されている構成のものであり、これを予備発泡、ついで成形すると、食品容器を始めとした発泡成形体に収容された内容物の成分が容器壁に浸透し、さらには容器壁を通して外部にまで浸透してくるのを極めて効果的に抑制することができる。さらに第1発明においては、該ステアリン酸亜鉛として、不純物である脂肪酸ナトリウムの含有量が0.1重量%以下であるステアリン酸亜鉛を使用することにより、食品容器などの発泡成形体を成形する場合に金型汚染の発生を防止することができることから、長時間の連続生産を可能とし、生産性を著しく改善することができる。

実施例B1～B15、比較例B1～B3

攪拌機を具備した5リットル反応器に、純水1.5リットル、第三リン酸カルシウム9.7g、アルファオレフィンスルホン酸ソーダ0.15g、塩化ナトリウム1.7g、粒子径が0.2～0.3mmのスチレン系樹脂種粒子427gを入れ、攪拌下に反応器中の分散液を90℃に昇温した。次いで、ベンゾイルパーオキサイド3.6g、1,1-ビス(4-tert-ブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン3.0gをスチレン単量体1280gに溶解した溶液を5時間かけて反応器中に仕込みながら重合した。単量体溶液の仕込みが終了した後、直ちに120℃に昇温して3時間後重合を行った。その後ペンタン(イソペンタン40重量%、ノルマルペンタン60重量%からなるもの)77gを系内に仕込みさらに3時間120℃で保持した後、冷却した。懸濁液を取り出し脱水・乾燥した

ところ、粒子径が0.3～0.5 mm、残存スチレンモノマー量が40 ppm、発泡剤含有量が4.3重量%、重量平均分子量が30万の発泡性スチレン系樹脂粒子が得られた。さらに、連続成形運転による金型汚染度のテストのため、上記5リットル反応器を1500リットルの反応器にスケールアップし、同様の処方により同一の発泡性スチレン系樹脂粒子を得て連続成形に供した。

得られた発泡性スチレン系樹脂粒子1000 g（100重量部）をヘンシェルミキサーに入れ、攪拌しながら0.1重量部のポリエチレングリコール（分子量400）、表1に示す脂肪酸アミドおよび／または脂肪酸ビスアミド、脂肪酸金属塩を順次加え、これら添加剤で被覆された発泡性スチレン系樹脂粒子を得た。表2に示されるステアリン酸亜鉛aは直接法品（日本油脂（株）製：ジンクステアレートGF-200、粒子径が10 μ mの粒子を60%含み、平均粒子径が10 μ mのもの）であり、ステアリン酸亜鉛bは複分解法品（日本油脂（株）製：ジンクステアレート、脂肪酸ナトリウム含量が0.05重量%、粒子径が10 μ m以下の粒子を66%含み、平均粒子径が7 μ mのもの）である。またステアリン酸マグネシウムは直接法品（日本油脂（株）製：マグネシウムステアレートGF-200、粒子径が10 μ m以下の粒子を63%含み、平均粒子径が7 μ mのもの）である。

得られた発泡性スチレン系樹脂粒子を回転攪拌式予備発泡装置に投入し、約95℃の水蒸気中で嵩密度が98 g/Lになるまで約6分間発泡し、予備発泡粒子を得た。

得られた予備発泡粒子を室温で約20時間養生乾燥した後、内容積500 ml、肉厚2 mmのカップ状金型内に充填し、2.6 kgf/cm²の水蒸気で5秒加熱し、冷却後金型よりカップ状発泡成形体を得た。

実施例B16～B18

発泡剤組成を表 3 に示すように替えた以外は、実施例 B 1 と同様にしてカップ状発泡成形体を得た。

実施例 B 1 ～ B 1 8 および比較例 B 1 ～ B 3 で得られたカップ状発泡成形体について、以下のような評価を行なった。また金型汚染度の評価を行なった。結果を表 2、表 3 に示す。

(1) 融着率

実施例 A 1 ～ A 1 5 と同様にして評価した。

(2) 表面粒子間隙

実施例 A 1 ～ A 1 5 と同様にして評価した。

(3) 界面活性剤溶液浸透試験

北広ケミカル（株）製スコアロール 7 0 0 コンクを 0. 1 重量%、エリオクロムブラック T を 0. 0 0 5 重量%含む界面活性剤水溶液約 4 0 0 g をカップ状発泡成形体に入れ、カップ外壁面に界面活性剤水溶液が浸透し、水滴が現れ始めるまでの時間を測定した。3 0 分以上が合格である。

(4) カレー試験

油脂成分の浸透抑制効果を確認するために、カレールウ 2 0 0 g をカップに入れ、サランラップで包装し、6 0 ℃の雰囲気下に置いてカップ外壁にカレーが洩れだすまでの時間を測定した。2 4 時間以上が合格である。

(5) 金型汚染度評価

実施例 A 1 ～ A 1 5 と同様にして評価した。

表 2

	脂肪酸アミドおよび/または脂肪酸ビスアミド		脂肪酸金属塩		カップ状態形成評価				金型 汚染度
	化合物	重量部	化合物	重量部	融着率 (%)	表面粒子 間隙	界面活性 剤試験 (min)	カレ- 試験 (Hr)	
実 施 例	B1	エチレンビスステアリン酸アミド	0.2	ステアリン酸亜鉛 ^a	0.40	90<	◎	60<	◎
	B2	エチレンビスステアリン酸アミド	0.05	ステアリン酸亜鉛 ^a	0.40	90<	◎	60<	◎
	B3	エチレンビスステアリン酸アミド	0.25	ステアリン酸亜鉛 ^a	0.40	90<	◎	60	◎
	B4	エチレンビスステアリン酸アミド	0.3	ステアリン酸亜鉛 ^a	0.40	90<	◎	55	◎
	B5	エチレンビスステアリン酸アミド	0.4	ステアリン酸亜鉛 ^a	0.40	90	◎	50	◎
	B6	エチレンビスステアリン酸アミド	0.2	ステアリン酸亜鉛 ^a	0.45	90	◎	60<	◎
	B7	エチレンビスステアリン酸アミド	0.2	ステアリン酸亜鉛 ^a	0.25	90<	◎	35	◎
	B8	エチレンビスステアリン酸アミド	0.2	ステアリン酸マグネシウム	0.40	90	◎	35	◎
	B9	ステアリン酸アミド	0.2	ステアリン酸亜鉛 ^a	0.40	90<	◎	50	◎
	B10	ステアリン酸アミド	0.4	ステアリン酸亜鉛 ^a	0.40	90<	○	35	◎
	B11	エチレンビスステアリン酸アミド	0.1 0.1	ステアリン酸亜鉛 ^a	0.40	90<	◎	50	◎
	B12	エチレンビスステアリン酸アミド	0.2	ステアリン酸亜鉛 ^a	0.40	90<	◎	55	◎
	B13	パルミチン酸アミド	0.2	ステアリン酸亜鉛 ^a	0.40	90<	◎	60	◎
	B14	オレイン酸アミド	0.2	ステアリン酸亜鉛 ^a	0.40	90<	◎	45	◎
	B15	エチレンビスステアリン酸アミド	0.25	ステアリン酸亜鉛 ^b	0.40	90<	◎	60	○
比 較 例	B1	なし	—	ステアリン酸亜鉛 ^a	0.40	90<	◎	60<	◎
	B2	エチレンビスステアリン酸アミド	0.005	ステアリン酸亜鉛 ^a	0.40	90<	◎	60<	◎
	B3	エチレンビスステアリン酸アミド	0.55	ステアリン酸亜鉛 ^a	0.40	70	○	30	◎

ステアリン酸亜鉛^a : 直接法品、ステアリン酸亜鉛^b : 複分解法品

表 3

	脂肪酸ビスアマイド		脂肪酸金属塩		発泡剤組成 (重量%)				カップ状成形体評価				金型 汚染度
	化合物	重量部	化合物	重量部	イソ ペンタン	ノルマル ペンタン	イソ ブタン	ノルマル ブタン	融着率 (%)	表面 粒子間隙	界面活性 剤試験 (min)	カレー 試験 (Hr)	
B16	エチレンビス ステアリン酸 アマイド	0.2	ステアリン酸 亜鉛 ^a	0.40	20	80	0	0	90<	◎	45	35	◎
B17	エチレンビス ステアリン酸 アマイド	0.2	ステアリン酸 亜鉛 ^a	0.40	36	54	3	7	90<	◎	55	40	◎
B18	エチレンビス ステアリン酸 アマイド	0.2	ステアリン酸 亜鉛 ^a	0.40	18	72	3	7	90<	◎	40	35	◎

実
施
例ステアリン酸亜鉛^a：直接法品

第2発明の発泡性スチレン系樹脂粒子は、易揮発性発泡剤を含有し、スチレン系モノマーの含有量が1000ppm以下である発泡性ポリスチレン系樹脂粒子が、該樹脂粒子100重量部に対して、脂肪酸アミドおよび脂肪酸ビスアミドの少なくとも1種0.01~0.5重量部と、脂肪酸金属塩0.2~0.5重量部とで被覆されている構成のものであり、この発泡性スチレン系樹脂粒子を予備発泡、ついで成形して得られた食品容器などの発泡成形体は、即席麺、カレー、シチュー、マヨネーズ、マーガリン、ドーナツ、ハンバーガー、フライドチキン、コーヒーなどの容器に利用することによって、これら内容物の成分が容器壁に浸透し、さらには容器壁を通して外部にまで浸透してくるのを極めて効果的に防止することができ、しかも強度、印刷性能などが優れる。

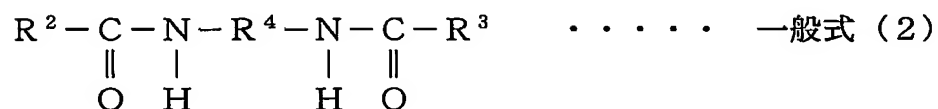
請求の範囲

1. イソペンタンを15～60重量%含有する易揮発性発泡剤を3～5.5重量%含有し、スチレン系モノマーの含有量が1000ppm以下である発泡性ポリスチレン系樹脂粒子が、該樹脂粒子100重量部に対して、脂肪酸ナトリウムの含有量が0.1重量%以下であるステアリン酸亜鉛0.2～0.5重量部で被覆されていることを特徴とする発泡性スチレン系樹脂粒子。
2. 易揮発性発泡剤がイソペンタンを30～60重量%含有する請求の範囲第1項に記載の発泡性スチレン系樹脂粒子。
3. 易揮発性発泡剤が、イソペンタン15～60重量%、ノルマルペンタン85～40重量%、ブタンおよび／またはプロパン0～20重量%からなる請求の範囲第1項に記載の発泡性スチレン系樹脂粒子。
4. ステアリン酸亜鉛が、直接法により製造されたものである請求の範囲第1項～第3項のいずれか1項に記載の発泡性スチレン系樹脂粒子。
5. 請求の範囲第1項～第4項のいずれか1項に記載の発泡性スチレン系樹脂粒子を予備発泡して得られる予備発泡粒子。
6. 請求の範囲第5項に記載の予備発泡粒子を発泡成形して得られる発泡成形体。
7. 発泡成形体が食品容器である請求の範囲第6項に記載の発泡成形体。
8. 発泡成形体が食品衛生法に規定する温湯容器規格に適合している食品容器である請求の範囲第7項に記載の発泡成形体。
9. 易揮発性発泡剤を含有し、スチレン系モノマーの含有量が1000ppm以下である発泡性ポリスチレン系樹脂粒子が、該樹脂粒子100重量部に対して、下記一般式(1)で示される脂肪酸アミドおよび下記一般式(2)で示される脂肪酸ビスアミドの少なくとも1種0.01

～0.5重量部と、脂肪酸金属塩0.2～0.5重量部とで被覆されていることを特徴とする発泡性スチレン系樹脂粒子。



(式中、R¹は飽和もしくは不飽和の脂肪族炭化水素基である)



(式中、R²、R³は飽和もしくは不飽和の脂肪族炭化水素基、R⁴は2価の脂肪族炭化水素基もしくは芳香族炭化水素基、ただしR²、R³は同じでも異なってもよい)

10. 一般式(1)および(2)における脂肪族炭化水素基R¹、R²、R³の炭素数が7～23である請求の範囲第9項に記載の発泡性スチレン系樹脂粒子。
11. 一般式(1)および(2)における脂肪族炭化水素基R¹、R²、R³の炭素数が17である請求の範囲第10項記載の発泡性スチレン系樹脂粒子。
12. 一般式(2)における炭化水素基R⁴の炭素数が1～8である請求の範囲第9項～第11項のいずれか1項に記載の発泡性スチレン系樹脂粒子。
13. 一般式(1)で示される脂肪酸アミドおよび下記一般式(2)で示される脂肪酸ビスアミドの少なくとも1種が、ステアリン酸アミドおよび／またはエチレンビスステアリン酸アミドである請求の範囲

- 第9項～第12項のいずれか1項に記載の発泡性スチレン系樹脂粒子。
14. 一般式(1)で示される脂肪酸アמידおよび下記一般式(2)で示される脂肪酸ビスアמידの少なくとも1種が、エチレンビスステアリン酸アמידである請求の範囲第9項～第13項のいずれか1項に記載の発泡性スチレン系樹脂粒子。
15. 脂肪酸金属塩が直接法により製造されたものである請求の範囲第9項～第14項のいずれか1項に記載の発泡性スチレン系樹脂粒子。
16. 脂肪酸金属塩がステアリン酸亜鉛である請求の範囲第9項～第15項のいずれか1項に記載の発泡性スチレン系樹脂粒子。
17. 易揮発性発泡剤の含有量が3～6重量%である請求の範囲第9項～第16項のいずれか1項に記載の発泡性スチレン系樹脂粒子。
18. 易揮発性発泡剤がイソペンタンを15～60重量%含有する請求の範囲第9項～第17項のいずれか1項に記載の発泡性スチレン系樹脂粒子。
19. 易揮発性発泡剤が、イソペンタン15～60重量%、ノルマルペンタン85～40重量%、ブタンおよび/またはプロパン0～20重量%からなる請求の範囲第9項～第18項のいずれか1項に記載の発泡性スチレン系樹脂粒子。
20. 粒子径が0.2～0.6mmである請求の範囲第9項～第19項のいずれか1項に記載の発泡性スチレン系樹脂粒子。
21. 請求の範囲第9項～第20項のいずれか1項に記載の発泡性スチレン系樹脂粒子を予備発泡して得られる予備発泡粒子。
22. 請求の範囲第21項記載の予備発泡粒子を発泡成形して得られる発泡成形体。
23. 発泡成形体が食品容器である請求の範囲第22項に記載の発泡成形体。

24. 発泡成形体が食品衛生法に規定する温湯容器規格に適合している食品容器である請求の範囲第 2 3 項に記載の発泡成形体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/02614

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C08J9/22, B65D85/72

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C08J9/22, C07C51/41

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 60-26042 A (Sekisui Plastics Co., Ltd.), 08 February, 1985 (08.02.85), Full text (Family: none)	1-24
A	JP 4-220441 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 11 August, 1992 (11.08.92), Full text (Family: none)	1-24
A	JP 8-73397 A (Kao Corp.), 19 March, 1996 (19.03.96), Full text (Family: none)	1-24



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
28 May, 2003 (28.05.03)Date of mailing of the international search report
10 June, 2003 (10.06.03)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/JP03/02614

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 55-127441 A (Kaneka Corp.), 02 October, 1980 (02.10.80), Full text (Family: none)	1-24
A	JP 49-15761 A (Yuka-Badische Kabushiki Kaisha), 12 February, 1974 (12.02.74), Full text (Family: none)	1-24

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C 0 8 J 9 / 2 2, B 6 5 D 8 5 / 7 2

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C 0 8 J 9 / 2 2, C 0 7 C 5 1 / 4 1

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1 9 2 6 - 1 9 9 6 年

日本国公開実用新案公報 1 9 7 1 - 2 0 0 3 年

日本国実用新案登録公報 1 9 9 6 - 2 0 0 3 年

日本国登録実用新案公報 1 9 9 4 - 2 0 0 3 年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P 6 0 - 2 6 0 4 2 A (積水化成工業株式会社) 1 9 8 5 . 0 2 . 0 8, 全文 (ファミリーなし)	1 - 2 4
A	J P 4 - 2 2 0 4 4 1 A (日立化成工業株式会社) 1 9 9 2 . 0 8 . 1 1, 全文 (ファミリーなし)	1 - 2 4
A	J P 8 - 7 3 3 9 7 A (花王株式会社) 1 9 9 6 . 0 3 . 1 9, 全文 (ファミリーなし)	1 - 2 4

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行人若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2 8 . 0 5 . 0 3

国際調査報告の発送日

10.06.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号 1 0 0 - 8 9 1 5

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

内田 靖恵

4 J

9 5 5 3

電話番号 0 3 - 3 5 8 1 - 1 1 0 1 内線 3 4 5 5

C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P 5 5 - 1 2 7 4 4 1 A (鐘淵化学工業株式会社) 1 9 8 0 . 1 0 . 0 2 , 全文 (ファミリーなし)	1 - 2 4
A	J P 4 9 - 1 5 7 6 1 A (油化バーディッシュェ株式会社) 1 9 7 4 . 0 2 . 1 2 , 全文 (ファミリーなし)	1 - 2 4